金属ナノ粒子をカプセル化させたフルオロアルキル基含有オリゴマーナノコンポジット類の開発

Development of Fluoroalkyl End-capped Oligomeric Nanocomposites-encapsulated Metal Nanoparticles

續石 大気

弘前大学大学院理工学研究科
〒036-8561
弘前市文京町3番地

Taiki TSUZUKI-ISHI
Graduate School of Science and
Technology, Hirosaki University
3, Bunkyo-cho, Hirosaki 036-8561,
Japan

沢田 英夫

弘前大学大学院理工学研究科
〒036-8561
弘前市文京町3番地

Hideo SAWADA
Graduate School of Science and
Technology, Hirosaki University
3, Bunkyo-cho, Hirosaki 036-8561,
Japan

論文要旨: 過酸化フルオロアルカノイル $[R_F-C(=O)OO(O=C)-R_F]$ と汎用のラジカル重合性モノマー類との反応により、高分子主鎖両末端にフルオロアルキル基が導入されたオリゴマー類 $[R_F-(M)_n-R_F]$ が合成できる。これらフルオロアルキル基含有オリゴマー類は、新しいタイプのABAトリブロック型高分子界面活性剤として分類でき、水さらには有機溶媒中において末端に導入されたフルオロアルキル基同士の凝集作用が活かされたナノメートルサイズにその構造が制御された分子集合体を構築する。フルオロアルキル基含有オリゴマーが構築する高分子集合体は、金、銀さらには銅ナノ粒子等の種々のゲスト分子と相互作用し、対応する含フッ素オリゴマー/ゲスト分子ナノコンポジットを与える。本総説では、これら新規な含フッ素オリゴマー/ゲスト分子ナノコンポジット類の調製とその応用に関して解説する。

Abstract: Two fluoroalkyl end-capped oligomers $[R_F-(M)_n-R_F]$ were prepared by reaction of fluoroalkanoyle peroxide with traditional radical polymerizable monomers (M). These fluoroalkyl end-capped oligomers can be classified according to their structure into new ABA triblock-type fluorinated polysoaps, and form the nanometer size controlled self-assembled molecular aggregates with the aggregation of terminal fluoroalkyl segments in aqueous and organic media. Fluoroalkyl end-capped oligomeric aggregates can interact with a variety of guest molecules such as gold, silver and copper nanoparticles to afford the corresponding fluorinated oligomers/guest molecules nanocomposites. The preparation and applications of these new fluorinated oligomers/guest molecules nanocomposites are reviewed in this articles.

Key words: fluorinated polysoap, fluoroalkyl end-capped oligomer, fluorinated oligomeric nanocomposite, gold nanoparticle, silver nanoparticle, copper nanoparticle

1 はじめに

過酸化フルオロアルカノイル $[R_F-C(=O)OO(O=C)-R_F]$ をキーマテリアルとすることにより、フルオロアルキル基が高分子主鎖両末端に炭素-炭素結合で特異的に導入されたフッ素系高分子界面活性剤が合成できる¹⁾。例えば、過酸化フルオロアルカノイルとアクリル酸等のラ

ジカル重合性モノマー (M) との反応により、フルオロアルキル基がオリゴマー両末端に位置特異的に炭素-炭素結合により導入された高分子界面活性剤が得られる²⁾。

フルオロアルキル基がオリゴマー両末端のみに炭素-炭素結合により導入されたフッ素系高分子界面活性剤、すなわちフルオロアルキル基含有オリゴマー類 $[R_F-(M)_n-R_F]$ (R_F : フルオロアルキル基) は、低分子フッ素系界面活性剤と同様に水の表面張力を効率よく低下でき、さらには高分子界面活性剤でありながら、高分子集合体形

連絡者: 沢田 英夫
E-mail: hideosaw@cc.hirosaki-u.ac.jp

Scheme 1 Synthesis of fluoroalkyl end-capped acrylic acid oligomer by reaction of fluoroalkanoyl peroxide with acrylic acid.

成能が著しく高い¹⁻³⁾。

フルオロアルキル基含有オリゴマー類は、オリゴマー両末端にフルオロアルキル基が直接炭素-炭素結合で導入された構造であることから、ABA トリブロック型フルオロアルキル基含有高分子界面活性剤として分類できる。このフルオロアルキル基含有オリゴマー類において、フルオロアルキル基の撥水撥油性、すなわちフッ素化合物の分子間相互作用の低さを活かした“反発”する機能ではなく、逆に“凝集”する機能の発現が可能となれば従来のフッ素化合物には見られない全く新しいフッ素の機能の創出が期待できる。実際、フルオロアルキル基が

末端に導入されたオリゴマーは水あるいは有機溶媒中において、末端に導入されたフルオロアルキル基同士は互いに“反発”するのではなく、逆に“凝集”する機能が初めて見いだされた⁴⁾。すなわち、フルオロアルキル基が末端に導入されたオリゴマー類は、静的および動的光散乱法による検討により、末端に導入されたフルオロアルキル基が互いに“反発”するのではなく、逆に“凝集”し、ナノレベルで自己組織化した分子集合体を構築する⁵⁾。

フッ素の“凝集”する機能が活かされた高分子集合体においては、シリカナノ粒子がゲスト分子としてこの集合体コア内へ効率良くカプセル化され、テトラエトキシシラン (TEOS) を添加させたアルカリ性条件下でのゾル-ゲル反応により、**Scheme 2** および **Fig. 1** に示すように、新しいタイプのフルオロアルキル基含有オリゴマー/シリカナノコンポジット類が調製できる⁶⁾。

従来、有機ポリマー/シリカナノコンポジットの調製は、シリカナノ粒子表面にラジカル重合性ユニットであるメタクリロイル基等を導入させ、次いで、スチレン等のラジカル重合性モノマーとの共重合による手法が一般的であった (**Scheme 3**)⁷⁾。従って、**Fig. 1** に示された方法は一段階で目的とする含フッ素オリゴマー/シリカナノコンポジットが調製できることから、興味深い調

Scheme 2 Preparation of $\text{R}_F-(\text{M})_n-\text{R}_F/\text{SiO}_2$ by the sol-gel reactions of tetraethoxysilane and silica nanoparticles in the presence of $\text{R}_F-(\text{M})_n-\text{R}_F$ oligomer under alkaline conditions.

Fig. 1 Preparation of fluoroalkyl end-capped oligomers/ SiO_2 nanocomposites.

製方法といえる。

一方、金、銀、銅等の金属ナノ粒子は対応するバルク金属と比較し、低い融点と大きな表面積、さらには興味深い電気特性、光学特性および触媒活性等を示すことが知られている⁸⁻¹²⁾。特に、これら一連の金属ナノ粒子は表面プラズモン共鳴に起因した特異な光吸収能による鮮やかな発色から、ステンドグラスや高級ガラス食器の着色剤として用いられてきた¹³⁾。金属ナノ粒子はまた、サイズや形状の制御または表面修飾等によりナノ粒子の特性を制御できることから、電気デバイス、センサーおよび生体材料等への応用も大いに期待されている¹³⁻¹⁵⁾。従って、このような興味深い機能を示す金属ナノ粒子とフルオロアルキル基含有オリゴマーとの複合化は、金属ナノ粒子とフッ素との機能を融合させた新たな機能創出に繋がることから興味深い検討項目である。そこで、本総説ではゲスト分子として金、銀および銅等の金属ナノ粒子に注目し、これらゲスト分子がカプセル化されたフルオロアルキル基含有オリゴマー／金属ナノコンポジット類の調製と機能について解説する。

2 フルオロアルキル基含有オリゴマー／金ナノコンポジット類の調製とその機能

ポリスチレン-*b*-ポリ（エチレンオキシド）等の両親媒性ブロックコポリマーは、安定な金属ナノ粒子を調製するための高分子界面活性剤として有用であることが知られている¹⁶⁾。フルオロアルキル基含有オリゴマーは先に示したように、末端に導入されたフルオロアルキル基同士の凝集作用により、ナノサイズにその構造が制御された高分子集合体を構築する。従って、金属ナノ粒子をそのホスト場内へカプセル化することにより安定な金属ナノ粒子の調製が期待できる。特にこの金属ナノ粒子をカプセル化することにより、フッ素系高分子／金属ナノコンポジットが調製でき、このナノコンポジットにおいてはフッ素に起因した機能以外に金属ナノ粒子に起因

した機能の発現が可能となる。

実際、フルオロアルキル基含有 *N*-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミドオリゴマー [$\text{R}_\text{F}-(\text{CH}_2\text{CHC}(=\text{O})\text{NHCMe}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{Me})_n-\text{R}_\text{F}$: $\text{R}_\text{F}-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_\text{F}$: $\text{R}_\text{F}=\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$, $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$] 存在下、 NaBH_4 を還元剤として用いることにより、金イオンが還元され、対応する含フッ素オリゴマー／金ナノコンポジットが調製できた。金ナノ粒子の生成によりワインレッド色を呈したナノコンポジット溶液の分散安定性は高く、さらに 520 nm 付近に金ナノ粒子に起因したシャープなプラズモン吸収を示した (Fig. 2)¹⁷⁾。一方、フッ素を含まない対応する $-(\text{DOBAA})_n$ -オリゴマー存在下においては、金ナノ粒子に起因したプラズモン吸収を与えるものの、その吸収はブロードなものとなった¹⁷⁾。この結果は、フッ素を含まないオリゴマーにおいては Fig. 1 に示した高分子集合体が形成できず、ゲスト分子として金ナノ粒子が集合体コア内へカプセル化されな

Fig. 3 UV-Vis spectra of gold nanoparticles-containing PMMA film treated with fluoroalkyl end-capped DOBAA oligomer $[R_F = CF(CF_3)OC_3F_7]$.

Fig. 4 Depth profiles of PMMA surface treated with $R_F-(DOBAA)_n-R_F$ oligomer-protected gold nanoparticles measured by XPS $[R_F = CF(CF_3)OC_3F_7]$.

いためと思われる¹⁷⁾。

$R_F-(DOBAA)_n-R_F/Au$ ナノコンポジットにより改質されたポリ(メチルメタクリレート) [PMMA] フィルム

は, Fig. 3 に示すように, 540 nm 付近に金ナノ粒子に起因した同様なプラズモン吸収を示した。この改質 PMMA フィルムの XPS 分析の結果, Fig. 4 に示すように, 改質膜表面にフッ素および金ナノ粒子が効率よく配向することが明らかとなった。すなわち, ナノコンポジット中のフルオロアルキル基 (R_F) さらには金ナノ粒子は効率よく改質膜表面に分散していることが理解できる¹⁷⁾。

フルオロアルキル基含有オリゴマー/金ナノコンポジットはまた, アダマンチルセグメントを有する 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸コオリゴマー $[R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F]$ が形成するナノ粒子存在下, 金イオンのポリ(メチルヒドロシロキサン)を用いた還元反応により調製できる¹⁸⁾。これらナノコンポジットにおいては, 金ナノ粒子に起因したプラズモン吸収が 530 nm 付近に観測される¹⁸⁾。特に興味深いことに, コロイド保護剤として用いたトリ-*n*-オクチルアミン (TOA) の添加量を増加させることにより, Fig. 5 に示した 520 nm 付近のプラズモン吸収が 900 nm 付近にまで極端にレッドシフトする傾向が見られた¹⁸⁾。プラズモン吸収が極端にレッドシフトする結果は, 以下の Fig. 6 の TEM 写真に示したように, $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ コオリゴマー/金ナノコンポジット同士の相互作用により対応するナノコンポジット類が直線的な配列を構築するためと推定されている¹⁸⁾。

Fig. 1 に示したフルオロアルキル基含有オリゴマーの自己組織化により形成される含フッ素高分子集合体の形状は, 種々の条件下で容易に変化する¹⁹⁾。従って, 種々の条件下でもその形状が安定した含フッ素高分子集合体の構築は興味深い。このような観点から, 過酸化フルオロアルカノイルとポリ(オキシエチレン)ユニットを有する 2 官能性ジメタクリレートおよびアクリル酸との反応による架橋性含フッ素コオリゴマーナノ粒子 $[R_F-(PDE-100)_x-(ACA)_y-R_F]$ の調製を行った (Scheme 5)²⁰⁾。この架橋性含フッ素高分子ナノ粒子さらには金イオン存在下, ポリ(メチルヒドロシロキサン)を還元剤とすることにより, 対応する含フッ素オリゴマー/金ナノコンポ

Scheme 4 Preparation of fluorinated cooligomeric nanocomposites-encapsulated gold nanoparticles.

Fig. 5 UV-Vis spectra of $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F/Au$ nanocomposites [1.67 g/dm^3] in methanol solutions: Concentration of TOA: (a) $50 \mu\text{mol}$; (b) $67 \mu\text{mol}$; (c) $100 \mu\text{mol}$; (d) $300 \mu\text{mol}$; (e) $400 \mu\text{mol}$.

Fig. 6 TEM (transmission electron microscopy) images of $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F/Au$ nanocomposites in methanol.

ジットが調製できた (Scheme 5)²¹⁾。

Scheme 5 に示した含フッ素金ナノコンポジットは、先と同様、TOA の添加量を変化させることにより金ナノ粒子に起因したプラズモン吸収を 900 nm 付近まで極

Fig. 7 Relationship between the concentration of TOA and the plasmon absorption bands related to the fluorinated Au nanocomposites in 1,2-dichloroethane solutions: Conditions : $R_F-(ACA)_x-(PDE-100)_y-R_F$ [$R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$] (50 mg), $HAuCl_4$ ($9.64 \mu\text{mol}$) and poly (methylhydrosiloxane) (0.85 mmol).

端にレッドシフトさせることができる (Fig. 7 参照)²¹⁾。

特に興味深いことに、この含フッ素金ナノコンポジット 1, 2-ジクロロエタン分散溶液を遠心分離することにより、ワインレッド色の含フッ素金ナノコンポジット粉末を単離することができた。さらに、この単離した粉末を 1, 2-ジクロロエタン溶液に再分散することにより、同様なワインレッド色の均一分散溶液を再度調製できた (Fig. 8)²¹⁾。

一連のフルオロアルキル基含有 N -(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド-アクリロイルモルホリンコオリゴマー [$R_F-(DOBAA)_x-(ACMO)_y-R_F$; $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$, $CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$] は、水溶液中において下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature : LCST) 特性を $36 \sim 68^\circ\text{C}$ 付近で示す²²⁾。そこで、この LCST 挙動を示す含フッ素コオリゴマー存在下における金ナノ粒子の調製について検討

Scheme 5 Preparation of novel cross-linked fluorinated cooligomer/gold nanocomposites.

Fig. 8 $R_F-(PDE-100)_x-(ACA)_y-R_F$ /gold nanocomposites 1,2-dichloroethane solutions.

Scheme 6 Preparation of fluoroalkyl end-capped DOBAA-ACMO cooligomeric nanocomposite-encapsulated gold nanoparticles.

Fig. 9 UV-Vis spectra for aqueous solution of $R_F-(DOBAA)_x-(ACMO)_y-R_F/Au$ nanocomposites at 20°C, and aqueous solution containing $HAuCl_4$ and $-(DOBAA)_x-(ACMO)_y-$ cooligomer at 20°C.

を行った。

興味深いことに、この含フッ素コオリゴマーは還元剤を添加しない系においても、金イオンを効率良く自動還元することができ、Fig. 9に示すように520 nm付近に金ナノ粒子に起因したプラズモン吸収を示した²³⁾。一方、対応するフッ素を含まないコオリゴマー $[-(DOBAA)_x-(ACMO)_y-]$ では、金イオンを自動還元することはできなかった。この結果は、 $-(DOBAA)_x-(ACMO)_y-$ コオリゴマーでは分子集合体形成能が低く、金ナノ粒子をゲスト分子として捕捉しにくいと思われる²³⁾。

従来、ポリオキシエチレンユニットを有する非イオン系高分子界面活性剤 $[-(CH_2CH_2O)_n-$, $-(CH_2CH_2O)_x-$

$(CH_2CHMeO)_y-(CH_2CH_2O)_z-$, $-((CH_2CH_2O)_x-C(=O)-(CH_2)_8-(O=)CO)_y-$ は、金イオンさらには銀イオン等の金属イオンの自動還元には有用であり、対応する金属ナノ粒子を与えることが知られている²⁴⁻²⁹⁾。しかしながら、モルホリノ基等のユニットが金イオンの自動還元に応用された例はあまり報告されていないことから、Scheme 6に示されたモルホリノ基を有する含フッ素コオリゴマーが金イオンに対し自動還元能を示す点は興味深い。

$R_F-(DOBAA)_x-(ACMO)_y-R_F/Au$ ナノコンポジットは、そのワインレッド色に呈した水溶液の温度を20°Cから50°Cへ上昇することによりLCST挙動が引き金となりナノコンポジットゲルが形成する。このゲルの形成はFig. 10に示した写真からも明らかであり、さらにコンポジットの平均粒子サイズが温度の上昇に伴い11 nmから160 nmにまで増加する結果からも理解できる。特に興味深いことに、このナノコンポジットゲルを20°Cにまで低下することにより、均一なワインレッド色を呈したゾル溶液が調製でき、その溶液は520 nm付近に金のナノ粒子に起因したプラズモン吸収を示し、さらにコンポジットの粒子サイズも12 nmにまで低下し、加温させる前の状態に戻る (Fig. 11 参照)。すなわち、 $R_F-(DOBAA)_x-(ACMO)_y-R_F/Au$ ナノコンポジットは、LCST挙動が引き金となり、熱的に可逆なゾル-ゲルスイッチング挙動を示す²³⁾。

Fig. 10 Temperature dependence of UV-vis spectra for aqueous solutions of $R_F-(\text{DOBAA})_x-(\text{ACMO})_y-R_F$ [10 g/dm^3]/Au nanocomposites and the photographs of their composite solutions.

Fig. 11 UV-Vis spectra for aqueous solutions of $R_F-(\text{DOBAA})_x-(\text{ACMO})_y-R_F$ [10 g/dm^3]/Au nanocomposites after cooling from 50 to 20 °C.

3 フルオロアルキル基含有オリゴマー／銀ナノコンポジット類の調製とその機能

銀ナノ粒子はその高い電気伝導率や安定性、低い焼結

温度などの性質が活かされ、導電性インクやペースト、充填剤等に用いられている²⁵⁻²⁹⁾。さらに、銀ナノ粒子は抗菌性コーティングとして繊維やキーボード、創傷被覆材等にも応用されている²⁵⁾。従って、高分子材料中に銀ナノ粒子を安定に分散させることは重要な検討項目である。一般に、銀ナノ粒子は水溶液中において容易に調製できるものの、有機溶媒中における銀ナノ粒子の調製は困難とされている³⁰⁾。しかしながら、ポリ(メチルヒドロシロキサン)を還元剤とすることにより有機溶媒中において安定な銀ナノ粒子が調製できることが報告された³⁰⁾。従って、ポリ(メチルヒドロシロキサン)を還元剤としたフルオロアルキル基含有オリゴマー／Ag ナノコンポジットの調製は興味深い。そこで、種々のフルオロアルキル基含有オリゴマー (R_F -Oligomers) トルエンもしくは1,2-ジクロロエタン溶液中におけるポリ(メチルヒドロシロキサン)を還元剤とした酢酸銀の還元反応について検討を行った。その結果、Scheme 7に示すように目的とする含フッ素オリゴマー／Ag ナノコンポジットが温和な条件下で得られることがわかった³¹⁾。

R_F -Oligomers: $R_F-(\text{CH}_2\text{CHC}(=\text{O})\text{NMe}_2)_n-R_F$ [$R_F-(\text{DMAA})_n-R_F$]; $R_F = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$; $M_n = 4820$

: $R_F-(\text{CH}_2\text{CHC}(=\text{O})\text{NMe}_2)_x-(\text{CH}_2\text{CMe})_y-R_F$

$\text{O}=\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_3-(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{-SiMe}_2\text{Bu}$

[$R_F-(\text{DMAA})_x-(\text{MP-Si})_y-R_F$]; $R_F = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_6\text{F}_{13}$; $x : y = 99.8 : 0.2$; $M_n = 5070$

Scheme 7 Preparation of fluoroalkyl end-capped oligomers/silver nanocomposites.

Fig. 12 UV-Vis spectra of colloidal silver particles prepared by the use of $R_F-(DMAA)_n-R_F$ and $R_F-(DMAA)_x-(MP-Si)_y-R_F$ (4 g/dm^3) in the presence of AgOAc ($40 \text{ } \mu\text{mol}$), poly (methylhydrosiloxane) ($240 \text{ } \mu\text{mol}$), and TOA ($240 \text{ } \mu\text{mol}$) in toluene. e) in the absence of oligomer; f) in the absence of both oligomer and TOA.

Fig. 13 TEM image of freshly prepared $R_F-(DMAA)_x-(MP-Si)_y-R_F/Ag$ Nanocomposites in toluene. Conditions: Cooligomer: 4 g/dm^3 ; AgOAc: 1.6 mmol ; poly (methylhydrosiloxane): 9.6 mmol .

一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー類において、 $R_F-(DMAA)_n-R_F$ オリゴマーは Fig. 12 に示すように、Ag ナノ粒子に起因したシャープなプラズモン吸収をトリオクチルアミン (TOA) をコロイド保護剤として用いることにより 420 nm 付近に与えることがわかった。一方、オリゴマーを添加しない系においては Ag ナノ粒子に起因したプラズモン吸収を与えなかった。従って、Ag ナノ粒子の生成にはフルオロアルキル基含有オリゴマーによる高分子集合体の形成が重要であることが理解できる³¹⁾。

フルオロアルキル基含有オリゴマー / Ag ナノコンポジット類の生成は、Fig. 13 に示した TEM 写真からも明らかであり、Ag ナノ粒子はフルオロアルキル基含有

Fig. 14 UV-vis spectra of the modified PMMA films treated with $R_F-(ACMO)_n-R_F$ [$R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$; $M_n = 8820$] oligomer/silver nanocomposites (a) and $R_F-(DMAA)_n-R_F$ [$R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$; $M_n = 4820$] oligomer/silver nanocomposites (b).

オリゴマーが形成する分子集合体コア内へ効率よくカプセル化され、Ag ナノ粒子が安定化している様子が理解できる³¹⁾。

フルオロアルキル基含有アクリロイルモルホリンオリゴマー $[R_F-(ACMO)_n-R_F]/Ag$ ナノコンポジットおよび $R_F-(DMAA)_n-R_F/Ag$ ナノコンポジットはそれぞれ、PMMA の表面改質へ応用され、均一な黄色フィルムが調製 (PMMA に対するオリゴマー含有量: $4 \text{ wt}\%$) できた。これら黄色フィルムは Fig. 14 に示すように、 430 nm 付近に Ag ナノ粒子に起因した比較的シャープなプラズモン吸収を示すことがわかった³¹⁾。 $R_F-(ACMO)_n-R_F/Ag$ ナノコンポジットにより改質された黄色 PMMA フィルムの裏面におけるドデカンの接触角が 0 度であるのに対して、表面においてはドデカンの接触角が 51 度となり、フッ素に起因した高い撥油性を付与させることができた。特に興味深いことに、 $R_F-(ACMO)_n-R_F/Ag$ ナノコンポジットにより改質された PMMA フィルムはフッ素に起因した高い界面活性な性質を付与させる以外に、Table 1 に示すように、未処理 PMMA フィルム表面においては黄色ブドウ球菌の菌体数を 1.1×10^6 (cfu/ml) から著しく低減させることができないものの、 10 以下にまで低減させることができた。すなわち、 $R_F-(ACMO)_n-R_F/Ag$ ナノコンポジットは、PMMA 改質膜表面にフッ素に起因した高い界面活性な性質以外に Ag ナノ粒子に起因した高い表面抗菌活性を付与させることができる³¹⁾。

Table 1 Surface antibacterial activity of the modified PMMA film treated with $R_F-(ACMO)_n-R_F/Ag$ nanocomposites against *Staphylococcus aureus* [$R_F = CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$; Mn = 7650].

Control	1.1×10^6 (cfu*/ml)
non-treated PMMA	7.1×10^5
modified PMMA	<10

*) colony forming units

4 フルオロアルキル基含有オリゴマー／銅ナノコンポジット類の調製とその機能

金属ナノ粒子はバルク体と異なる特異な性質を示すことから、今までに数多くの研究がなされてきた³²⁻⁴²⁾。これら一連の金属ナノ粒子の中でも、銅ナノ粒子は凝集さらには酸化しやすく、その調製方法が困難とされてきた。例えば、大気中で取り扱いやすく電気的特性の良い Ag ナノ粒子が配線材料や接合材料として盛んに検討されているものの、Ag の高い原材料価格や低いマイグレーション耐性などの問題から、より安価でマイグレーション耐性が高く、Ag と同等の高い電気伝導性を有する Cu ナノ粒子が次世代材料として期待されている。しかしながら、Ag よりもはるかに酸化され易い Cu は、特にナノ粒子となると表面の割合が非常に大きくなり、より一層酸化され易く、数十 nm のナノ粒子を合成すること自体が非常に困難であることから、Cu ナノ粒子の実用的な合成法や応用に関する報告はあまりなされていない^{43, 44)}。

従って、銅ナノ粒子の耐酸化性を高める観点から、フルオロアルキル基含有オリゴマーが形成する高分子集合体コア内へ銅ナノ粒子をカプセル化することは興味深い。すなわち、高分子集合体コア内へカプセル化された銅ナノ粒子はその耐酸化性が高まることが期待される。実際、Scheme 8 に示すように、フルオロアルキル基含有オリゴマー存在下、ヒドラジンによる塩化銅の還元により、対応する含フッ素オリゴマー／銅ナノコンポジットが調製できた⁴⁵⁾。得られたナノコンポジットは、Fig. 15 に示すように、602 nm 付近に銅ナノ粒子の生成に起因したプラズモン吸収を示すものの、コンポジット中における銅ナノ粒子は酸化を受けやすい傾向が見られた⁴⁵⁾。

そこで、フッ素高分子集合体の構造をよりフィックス

Fig. 15 UV-Vis spectra of aqueous solutions of copper nanoparticles protected by $R_F-(DMAA)_n-R_F$ oligomeric aggregates [$R_F = CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$].

させ、銅ナノ粒子の耐酸化性を高めることを目的とし、架橋性フルオロアルキル基含有オリゴマーナノ粒子コア内への銅ナノ粒子のカプセル化を行った (Scheme 9 参照)⁴⁶⁾。すなわち、含フッ素オリゴマーが形成する高分子集合体コア内への酸化銅のヒドラジンによる還元反応を伴った銅ナノ粒子のカプセル化、ついで 120℃ / 15 min 間、イソシアナート基の脱保護を行うことにより架橋性含フッ素オリゴマー／銅ナノコンポジットの調製を行った。

Scheme 9 に示された銅ナノ粒子をカプセル化した含フッ素オリゴマー／銅ナノコンポジットは調製直後において、Fig. 16 に示すように、570 nm 付近に銅ナノ粒子に起因した明確なプラズモン吸収が観測された。しかしながら調製 4 時間後、さらには 1 日放置後には、銅ナノ粒子に起因したプラズモン吸収の吸光度は極端に低下し、銅ナノ粒子の酸化反応が確認された⁴⁶⁾。

架橋性含フッ素高分子ナノ粒子コア内へカプセル化された銅ナノ粒子の耐酸化性をより高めるため、調製され

Scheme 8 Preparation of fluoroalkyl end-capped *N,N*-dimethylacrylamide oligomer/copper nanocomposites.

Scheme 9 Preparation of cross-linked $\text{R}_F\text{-(IEM)}_x\text{-(Ad-HAc)}_y\text{-R}_F/\text{Cu}$ nanocomposites. Fig. 16 UV-Vis spectra of cross-linked $\text{R}_F\text{-(IEM)}_x\text{-(Ad-HAc)}_y\text{-R}_F/\text{copper}$ nanocomposites in mixed solvents of ethylene glycol and methanol (vol. 1 : 29) at room temperature: (a) just prepared; (b) after 4 hr; (c) after 1 day.

た銅ナノ粒子がカプセル化された架橋性含フッ素高分子ナノコンポジットをコアとし、銅との相互作用の高いベンゾトリアゾールユニットを有する含フッ素コオリゴマーをコロナ部とした新たなコア-コロナ型ナノコンポジットの調製を行った (Scheme 10)⁴⁶⁾。

その結果、得られたコア-コロナ型ナノコンポジットはカプセル化された銅ナノ粒子に起因したシャープなプラズモン吸収が570 nm付近に観測された。特にこのプラズモン吸収は2週間空气中に放置しても消失せず、極めて耐酸化性に優れた銅ナノ粒子の調製に成功した (Fig. 17)⁴⁶⁾。この調製されたナノコンポジットのXRDスペクトル測定からも、銅ナノ粒子の生成が確認され、このコンポジット中における銅ナノ粒子は3ヶ月以上も耐酸化性に優れていることも明らかとなった (Fig. 18)⁴⁶⁾。

Scheme 10 Preparation of cross-linked $\text{R}_F\text{-(IEM)}_x\text{-(Ad-HAc)}_y\text{-R}_F/\text{Cu}$ nanocomposite stabilized by $\text{R}_F\text{-(BTRI)}_x\text{-(DMAA)}_y\text{-R}_F$ cooligomer.

Fig. 17 UV-Vis. spectra of cross-linked $R_F-(IEM)_x-(Ad-HAc)_y-R_F/Cu$ nanocomposites stabilized by $R_F-(BTRI)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ in mixed solvents of ethylene glycol and MeOH (vol. 1 : 29) : just prepared; (b) : after 1 day; (c) after 7 days; (d) after 14 days.

Fig. 18 XRD pattern of cross-linked $R_F-(IEM)_x-(Ad-HAc)_y-R_F/Cu$ nanocomposites stabilized by $R_F-(BTRI)_x-(DMAA)_y-R_F$ cooligomer.

5 おわりに

本総説では、金、銀および銅ナノ粒子をゲスト分子とし、これらゲスト分子のフルオロアルキル基含有オリゴマー類の自己組織化により形成する含フッ素高分子集合体コア内へのカプセル化について述べた。これら金属ナノ粒子は含フッ素高分子集合体コア内へカプセル化されるため、互いに凝集せず、極めて分散安定性に優れた結果は、TEM 観測からも明確にされた。さらに、これら金属ナノ粒子がカプセル化された含フッ素オリゴマーナノコンポジットは種々の溶媒に対して高い分散安定性を示し、PMMA 等の汎用高分子材料への表面改質剤へ応用でき、改質膜表面にフッ素に起因した高い界面活性な性質以外に、カプセル化された金属直粒子に起因した数多くのユニークな性質を発現させることができた。このように、ABA - トリブロック型フルオロアルキル基含有オリゴマーは高い界面活性能力を有する高分子界面活性剤であり、特に、オリゴマー末端に導入されたフルオロ

アルキル基同士の凝集効果が効率良く作用し、新しいタイプのナノサイズに制御されたフッ素系高分子集合体を構築する。この構築された高分子集合体コア内へ金属ナノ粒子等の種々のゲスト分子を単に添加し、その溶液を攪拌する程度の容易な操作でカプセル化ついで、ナノコンポジット類が調製できる研究成果はとても興味深く、今後種々の分野での応用展開が大いに期待されるものである。

文 献

- 1) a) Sawada, H., *Chem. Rev.*, **96**, 1779-1808 (1996) ; b) Sawada, H., *J. Fluorine Chem.*, **105**, 219-220 (2000) ; c) Sawada, H., *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 509-533 (2007) ; d) Sawada, H., *Polym. J.*, **39**, 637-650 (2007). e) 沢田英夫, 川瀬徳三, 有機合成化学協会誌, **57**, 291-304 (1999). f) Sawada, H., *J. Fluorine Chem.*, **101**, 315-324 (2000).
- 2) Sawada, H.; Gong, Y.-F.; Minoshima, Y.; Matsumoto, T.; Nakayama, M.; Kosugi, M.; Migita, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 537-538 (1992).
- 3) Sawada, H.; Minoshima, Y.; Nakajima, H., *J. Fluorine Chem.*, **65**, 169-173 (1993).
- 4) a) Sawada, H.; Itoh, N.; Kawase, T.; Mitani, M.; Nakajima, H.; Nishida, M.; Moriya, Y., *Langmuir*, **10**, 994-995 (1994) ; b) Nakagawa, J.; Kamogawa, K.; Sakai, H.; Kawase, T.; Sawada, H.; Manosroi, J.; Manosroi, A.; Abe, M., *Langmuir*, **14**, 2055-2060 (1998) ; c) Nakagawa, J.; Kamogawa, K.; Momozawa, N.; Sakai, H.; Kawase, T.; Sawada, H.; Sano, Y.; Abe, M., *Langmuir*, **14**, 2061-2067 (1998).
- 5) Iizuka, M.; Fukushima, S.; Goto, Y.; Okazaki, M.; Sawada, H.; Yoshida, M., *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 595-601 (2013).
- 6) Sawada, H., *Polym. Chem.*, **3**, 46-65 (2012).
- 7) Zhang, S.-E.; Zhou, S.-X.; Wong, Y.-M.; Wu, L.-M., *Langmuir*, **21**, 2124-2128 (2005).
- 8) Shim, J.-H.; Lee, B.-J.; Cho, Y. W., *Surface Science*, **512**, 262-268 (2002).
- 9) Turner, M.; Golovko, V. B.; Vaughan, O. P. H.; Abdulkhin, P.; Murcia, A. B.; Tikhov, M. S.; Johnson, B. F. G.; Lambert, R. M., *Nature*, **454**, 981-984 (2008).
- 10) Kim, S.; Bae, S. W.; Lee, J. S.; Park, J., *Tetrahedron*, **65**, 1461-1466 (2009).
- 11) Henglein, A., *Chem. Rev.*, **89**, 1861-1873 (1989).
- 12) Lewis, L. N., *Chem. Rev.*, **93**, 2693-2730 (1993).
- 13) Iwakoshi, A., *TECHNO-COSMOS*, **21**, 32-38 (2008).
- 14) Huang, D.; Liao, F.; Moles, S.; Redinger, D.; Subramanian, V., *J. Electrochem. Soc.*, **150**, G412-417 (2003).
- 15) Stuchinskaya, T.; Moreno, M.; Cook, M. J.; Edwards, D. R.; Russell, D. A., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **10**, 822-831 (2011).
- 16) Oishi, M.; Hayashi, H.; Uno, T.; Ishii, T.; Iijima, M.; Nagasaki, Y., *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 1176-1182 (2007).
- 17) Sawada, H.; Sasaki, A.; Sasazawa, K.; Kawase, T.; Ueno,

- K.; Hamazaki, K., *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 583-586 (2005).
- 18) Mugisawa, M.; Sawada, H., *Langmuir*, **24**, 9215-9218 (2008).
 - 19) Sawada, H.; Ikeno, K.; Kawase, T. *Macromolecules*, **35**, 4306-4313 (2002).
 - 20) Yoshioka, H.; Narumi, T.; Sawada, H., *J. Oleo Sci.*, **56**, 377-383 (2007).
 - 21) Sawada, H.; Sasaki, A.; Sasazawa, K., *Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **337**, 57-60 (2009).
 - 22) Sawada, H.; Takahashi, K.; Mugisawa, M.; Oya, T.; Ogi-no, K., *Langmuir*, **23**, 11947-11950 (2007).
 - 23) Sawada, H.; Takahashi, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **351**, 166-170 (2010).
 - 24) Sakai, T.; Alexandridis, P., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7766-7777 (2005).
 - 25) Sakai, T.; Alexandridis, P., *Langmuir*, **21**, 8019-8025 (2005).
 - 26) Ray, D.; Aswal, V. K.; Kohlbrecher, J., *Langmuir*, **27**, 4048-4056 (2011).
 - 27) Kohut, A.; Voronov, A.; Samaryk, V.; Peukert, W., *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1410-1414 (2007).
 - 28) Ayyappan, S.; Gopalan, R. S.; Subbanna, G. N.; Rao, C. N. R. *J. Mater. Res.*, **12**, 398-401 (1997).
 - 29) Mohan, Y. M.; Raju, K. M.; Sambasivudu, K.; Singh, S.; Sreedhar, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3375-3381 (2007).
 - 30) Chauhan, B. P. S.; Sardar, R., *Macromolecules*, **37**, 5136-5139 (2004).
 - 31) Sawada, H.; Sasaki, A.; Sasazawa, K.; Toriba, K.; Kakehi, H.; Miura, M.; Isu, N., *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 419-424 (2008).
 - 32) Bhumkar, D. R.; Joshi, H. M.; Sastry, M.; Pokharkar, V. B., *Pharm. Res.*, **24**, 1415-1426 (2007).
 - 33) Lubick, N., *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8617 (2008).
 - 34) Li, W. R.; Xie, X. B.; Shi, Q. S.; Zeng, H. Y.; Ou-Yang, Y. S.; Chen, Y. B., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **85**, 1115-1122 (2010).
 - 35) Beecroft, L. L.; Ober, C. K., *Chem. Mater.*, **9**, 1302-1317 (1997).
 - 36) Kamat, P. V., *Chem. Rev.*, **93**, 267-300 (1993).
 - 37) Schmid, G., *Chem. Rev.*, **92**, 1709-1727 (1992).
 - 38) Gates, B. C., *Chem. Rev.*, **95**, 511-522 (1995).
 - 39) Hayashi, Y.; Kobayashi, N.; Tokizaki, T.; Nakamura, A., *J Appl. Phys.*, **33**, L331-L333 (1994).
 - 40) Zhu, H.; Pan, Z.; Hagaman, E. W.; Liang, C.; Overbury, S. H.; Dai, S., *J. Colloid Interface Sci.*, **287**, 360-365 (2005).
 - 41) Kapoor, S.; Mukherjee, T., *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 83-87 (2003).
 - 42) Pestryakov, A. N.; Petranovskii, V. P.; Kryazhov, A.; Ozhereliev, O.; Pfander, N.; Knop-Gericke, A., *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 173-176 (2004).
 - 43) Hambrock, J.; Becker, R.; Birkner, A.; Weiss, J.; Fischer, R. A., *Chem. Commun.*, 68-69 (2002).
 - 44) Kumashiro, Y.; Nakako, H.; Inada, M.; Yamamoto, K.; Izumi, A.; Ishihara, M., *Applied Surface Sci.*, **256**, 1019-1022 (2009).
 - 45) Sawada, H.; Furukuwa, R.; Sasazawa, K.; Toriba, K.; Ueno, K.; Hamazaki, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 1328-1334 (2006).
 - 46) Sawada, H.; Furukuwa, R.; Sasazawa, K.; Mugisawa, M.; Ohnishi, K., *Eur. Polym. J.*, **43**, 3258-3263 (2007).